

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05416

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08J9/04, C08G63/91, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08J9/00-9/42, C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 53-24364, A (Teijin Limited), 07 March, 1978 (07.03.78), Claims; page 2, lower left column, lines 9-15; page 3, upper right column, lines 2-13; page 3, lower left column, line 15 to page 4, upper left column, line 4 (Family: none)	1-14
Y	WO, 94-24188, A1 (CIBA-GEIGY AG), 27 October, 1994 (27.10.94), Claims & JP, 8-508776, A	9
A	US, 4284596, A (Teijin Limited), 18 August, 1981 (18.08.81), Claims; column 6, lines 35-39; column 7, lines 48-57; column 7, line 63 to column 8, line 65 & JP, 56-45928, A Claims; page 2, lower left column, lines 9-15; page 3, upper right column, lines 2-13; page 3, lower left column, line 15 to page 4, upper left column, line 4	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 1999 (14.12.99)Date of mailing of the international search report  
21 December, 1999 (21.12.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

E P



P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
[PCT 18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FPI-06329	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/05416	国際出願日 (日.月.年) 01.10.99	優先日 (日.月.年) 02.10.98
出願人 (氏名又は名称) 株式会社 大日本樹脂研究所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>6</sup> C08J9/04, C08G63/91, C08L67/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>6</sup> C08J9/00-9/42, C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 53・24364, A (帝人株式会社) 7. 3月. 1978 (07. 03. 78), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第9~15 行, 第3頁右上欄第2~13行, 第3頁左下欄第15行~第4頁左 上欄第4行 (ファミリーなし)	1-14
Y	WO, 94・24188, A1 (CIBA-GEIGY AG) 27. 10月. 1 994 (27. 10. 94), クレーム & JP, 8-50877 6, A, 特許請求の範囲	9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

16

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 4 2 8 4 5 9 6, A (Teijin Limited) 1 8. 8 月. 1 9 8 1 (1 8. 0 8. 8 1), クレーム, 第 6 欄第 3 5 ~ 3 9 行, 第 7 欄第 4 8 ~ 5 7 行, 第 7 欄第 6 3 行 ~ 第 8 欄第 6 5 行 & J P, 5 6 4 5 9 2 8, A, 特許請求の範囲, 第 2 頁左下欄第 9 ~ 1 5 行, 第 3 頁右上欄第 2 ~ 1 3 行, 第 3 頁左下欄第 1 5 行 ~ 第 4 頁左 上欄第 4 行	1 - 1 4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

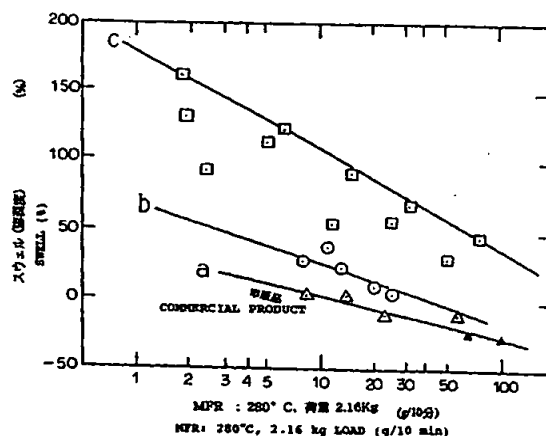




(51) 国際特許分類6 C08J 9/04, C08G 63/91, C08L 67/00		A1	(11) 国際公開番号 WO00/20491
		(43) 国際公開日 2000年4月13日(13.04.00)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05416		(74) 代理人 弁理士 曾我道照, 外(SOGA, Michiteru et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 国際ビルディング8階 曾我特許事務所 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1999年10月1日(01.10.99)			
(30) 優先権データ 特願平10/315279 1998年10月2日(02.10.98)			
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 大日本樹脂研究所 (DJK TECHNO SCIENCE LABORATORIES INC.)(JP/JP) 〒223-0065 神奈川県横浜市港北区高田東一丁目1番20号 Kanagawa, (JP)		(81) 指定国 AU, BR, CN, HU, ID, IL, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 藤巻 隆(FUJIMAKI, Takashi)(JP/JP) 〒234-0056 神奈川県横浜市港南区野庭町634番地4-442 エフテックス有限会社内 Kanagawa, (JP) 浦田好智(URATA, Yoshitomo)(JP/JP) 〒223-0065 神奈川県横浜市港北区高田東一丁目1番20号 株式会社 大日本樹脂研究所内 Kanagawa, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: FOAMED POLYESTER RESIN MOLDING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 ポリエステル樹脂の発泡成形体及びその製造方法



(57) Abstract

A process for producing a foamed molding which comprises: heating a mixture comprising (a) 100 parts by weight of a linear saturated polyester, (b) 0.1 to 10 parts by weight of a linking agent mixture composed of 0 to 100 wt.% compound having two epoxy groups per molecule and 100 to 0 wt.% compound having two or more epoxy groups, and (c) 0.01 to 5 parts by weight of a metal salt of a carboxylic acid as a catalyst for linking reaction at a temperature not lower than the melting point of the polyester to produce a polyester resin having a melt flow rate of 50 g/10 min or lower and a swell of 10 to 200 %; and thermally foaming the polyester resin with the aid of a foaming agent. Thus, a foamed molding useful as a cushioning, heat-insulating, or packaging material, food container, partition material, etc. can be produced from PET type polyesters which have a relatively low molecular weight and are brittle, especially from recovered ones, by heightening the molecular weight of the polyesters as a prepolymer and increasing the melt viscosity and swell thereof.

(57)要約

(a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0~100 重量%および 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100~0 重量%の混合物 0.1~10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01~5 重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、メルトフローレートを 50g/10 分以下にし、且つスウェルを 10~200%としたポリエステル樹脂を製造し、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供する。これにより、比較的分子量が低く脆い PET 系ポリエステル、特に回収物をブレポリマーとして高分子量化すると共に熔融粘性およびスウェル（膨潤度）を増大させて、緩衝材、断熱材、包装材、食品容器、仕切り板などとして有用な発泡成形体を製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CJ	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明 細 書

## ポリエステル樹脂の発泡成形体及びその製造方法

技術分野

本発明は、比較的分子量の低いポリエステル樹脂を少量の結合剤と微量の触媒を使用して結合反応させ、熔融粘性とスウェルを増大させて成形加工性の改良されたポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる熱安定性および機械的強度に優れた発泡成形体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、主に分子量と物性が低下して回収されたポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを修復改善して、分子量と熔融粘性とスウェルを増大させて成形加工性の改良されたポリエステル樹脂の発泡成形体の製造方法に関する。

背景技術

直鎖状の芳香族飽和ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート（PEN）等（以下、PET系ポリエステルと言う）は優れた物性を有し、繊維、フィルム、ボトル、プラスチック等として広範囲に使用されている。プラスチック分野では、成形品が自動車、機械部品、電気・電子材料、建材、容器、各種工業用品等に、これらポリエステルが高性能樹脂材料として広く活用されている。

近年、省資源と環境保全の観点から、工場生産工程や一般消費市場から回収された使用済みのプラスチック製品の再利用の必要性が世界的に認識され、ポリエステルについても、使用済みのボトル、フィルム等の回収再利用が積極的に進められている。このような結晶性ポリエステルは、成形加工の熱履歴を経ることによって大幅な分子量低下が起こりやすく、分子末端の遊離カルボキシル基数が増大する傾向が強いことが実用上問題であり、回収品の再利用技術の開発の障害になっていた。使用済みの回収したポリエステルは新品チップに比較して分子量が低下しているので、例えば大量に派生する回収ペットボトルのフレーク（破碎

物)の分子量はほぼ半減されており、従ってこれをベース樹脂として再利用すると成形加工性が悪く、元のペットボトルの品質にはならず、低分子量でも成形できる繊維と低品質シート等にしかならず、再利用の用途は狭い範囲に限定されている。

近年、軽量、弾性、成形加工性等の点に特徴を有するプラスチック発泡体が主に包装容器および緩衝材等に大量に用いられているので、もしも、低分子量の回収ペットボトルのフレーク或いは新品 PET を高分子量化すると共に発泡成形が出来る様に溶融粘性を改善すれば膨大な発泡成形体の市場を開拓することができる。

この問題の解決方法としては、ポリエステル樹脂の固相重合で分子量を回復させる方法、鎖延長剤(結合剤)とポリエステル末端基を反応させて分子量を増大させる方法、機械的特性を補うためエラストマー等の他の樹脂を添加するなどの方法が知られている。

鎖延長剤(結合剤)としてはイソシアナート、オキサゾリン、エポキシ、アジリジン、カルボジイミド等の官能基を有する化合物の活用が提案されている。しかしながら、反応性、耐熱性、安定性、等からの制約が強く、実用性があるものは限定される。これらの中でもエポキシ化合物は、比較的有用であり、モノエポキシ化合物の配合(特開昭 57-161124 号公報等)、ジエポキシ化合物の配合(特開平 7-166419 号公報、特公昭 48-25074 号公報、特公昭 60-35944 号公報等)があるが、反応速度、ゲル生成、溶融粘度、相溶性、熱安定性、成型品の物性等に問題が多々あった。

一方、回収された PET 系ポリエステルを 2 官能価のエポキシ樹脂および立体障害性ヒドロキシフェニルアルキルホスホン酸エステルと溶融混合してポリエステルの分子量を増大させる方法が提案されている(特表平 8-508776 号公報)。この方法は比較的反応速度が早い、使用する立体障害性ヒドロキシフェニルアルキルホスホン酸エステルは高価であり、低コストの回収循環費用が要求される業界においては実用性に問題がある。また、ポリエステルの樹脂にゴム、エラストマーを配合する方法も提案されているが、それらの場合、相溶性、耐熱性、弾性率等に難点があった。

通常、発泡体の成形に用いられているプラスチックは、高分子量で溶融粘性の

高いポリスチレンやポリエチレンである。PET系ポリエステルはボトル用程度に高分子量化（IV値が約1.0、数平均分子量が約17,000、重量平均分子量が、約44,000）しても溶融粘性が不十分であり、即ち溶融時にさらさらしており発泡体成形に不適切な樹脂である。従って、世界的にも、高発泡体成形の実績はない。

### 発明の開示

本発明は、比較的分子量が低く脆いPET系ポリエステルを原料として高分子量化すると共に発泡成形ができる様に溶融粘性を増大させて、成形加工性の改良されたポリエステル樹脂の製造方法およびその発泡成形体の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、飽和ポリエステルに結合剤として特定のエポキシ化合物および結合反応触媒を配合し、熱溶融することによって、特定の分子構造を持ち発泡成形に通した高度の溶融粘度とスウェル等の特徴的物性を持つPET系ポリエステル樹脂の製造方法およびその発泡成形体の製造方法を工業的に有利に達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、（a）直鎖状飽和ポリエステル100重量部、（b）結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物0～100重量%および2個以上のエポキシ基を含有する化合物100～0重量%の混合物0.1～10重量部、（c）結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩0.01～5重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、溶融粘度を増加させてJIS法280℃のメルトフローレート（MFR）を50g/10分以下にし、且つスウェルを増大させて5～200%としたポリエステル樹脂ペレットを製造して後に、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供するものである。

また本発明は、（a）直鎖状飽和ポリエステル100重量部、（b）結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物0～100重量%および2個以上のエポキシ基を含有する化合物100～0重量%の混合物0.1～10重量部、（c）結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩0.01～5重量部から構成される混合物を、

押出機中で該ポリエステルの融点以上の温度で加熱反応して分子量、溶融粘度およびスウェルを増大させると同時に発泡剤を注入して加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、発泡剤が揮発性発泡剤である発泡体の製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、揮発性発泡剤が不活性ガスである発泡体の製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、不活性ガスが炭酸ガスまたは窒素ガスである発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、発泡剤が加熱分解型発泡剤である発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、発泡倍率が1.2～100倍である発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、直鎖状飽和ポリエステルが、固有粘度0.50～0.90dl/gのポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルであることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、直鎖状飽和ポリエステルが、回収されたポリエチレンテレフタレート系の芳香族ポリエステル成形品再循環物であることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル初期縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、結合剤として分子内に2個以上のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、ヘテロ環式のトリグリシジルイソシアヌレートおよび芳香族系のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラッ

ク型エポキシ樹脂、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、ポリエチレンテレフタレート（PET）系芳香族ポリエステルが、固有粘度 0.50～0.90 dl/g の直鎖状飽和ポリエステル・ブレポリマーを、水酸基を副生したエステル結合を介して連鎖し、かつ長鎖分岐した構造をとることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

またさらには、未乾燥の（a）直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部をその融点以上の温度で溶融させるとともに、 $-600\text{ mmHg}$  以下に脱気し、（b）結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物 0～100 重量%および2個を超えるエポキシ基を含有する化合物 100～0 重量%の混合物 0.1～10 重量部、

（c）結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物と、該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、溶融粘度を増加させて JIS 法 280℃のメルトフローレート（MFR）を 50g/10 分以下にし、且つスウェルを増大させて 5～200%としたポリエステル樹脂に発泡剤を注入し、その後、発泡剤と混合された該ポリエステル樹脂を加圧昇圧するとともに冷却して発泡剤を溶解させ、前記押出ダイを通し該ポリエステルを大気中に解放して発泡させることを特徴とするポリエステル樹脂発泡体の製造方法を提供するものである。

また、更にはポリエステル樹脂鎖内に、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する結合材を用いて、エステル結合を介して、MFR が 50g/10 分移管まで高分子量化され、かつ、MFR 測定時のスウェル値が 5～200%であり、さらに加えて、発泡倍率が 1.2～100 倍であることを特徴とするポリエステル発泡成形体を提供するものである。

メルトフローレート（MFR）は、JIS K6760 に従い、温度 280℃、荷重 2.16kg の条件で測定した。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のポリエステル樹脂の固有粘度（IV 値）とスウェル（膨潤

度)を示す。図において、四角印は、3官能以上を含む結合剤で連結されたもの(中・高分岐度、高スウェル型長鎖分岐構造体)、また丸印は2官能の結合剤で連結されたもの(低分岐度、低スウェル型長鎖分岐構造体)の実験データである。比較のために、三角印は市販品PET(分岐度、スウェル無し)の線状構造体と黒三角印は回収PETフレークの測定値である。また、線a、b、cで相互の区別を示した。

図2は、本発明のポリエステル樹脂のメルトフローレート(MFR)とスウェル(膨潤度)を示す。図中のデータの印および線a、b、cは、図1と同じである。

図3は、本発明の発泡設備構成図の概略構成図を示す。

図4は、本発明の実施例13に示した例示の実施設備構成図を示す。本構成図における各設備の概要は下記の通りである。

第1押出機：L/D=43の口径43mm同方向二軸押出機(サイドフィード：1箇所、その前後に、真空ベント2箇所付き)

第2押出機：L/D=44の口径40mm同方向二軸押出機(真空ベント1箇所、炭酸ガス圧入穴1箇所)

ギャボンブ：30cc/revのギャボンブ

第3押出機：L/D=28の口径65mm単軸冷却押出機

ギャボンブ：30cc/revのギャボンブ

ダイス：サーキュラーダイス(リップ0.3mm、径86mm)

### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明に付いて詳細に説明する。

本発明において原料プレポリマーとしての(a)成分の直鎖状飽和ポリエステルはジカルボン酸成分とグリコール成分とから、または、ヒドロキシカルボン酸から合成されるものである。ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカル



ボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族、脂環族ジカルボン酸等を挙げることができる。これらの中で、芳香族ジカルボン酸、特にテレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等を挙げることができる。これらの中で、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシカブロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等を挙げることができる。

直鎖状飽和ポリエステル具体例としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート (PEN)、あるいはそれらの共重合体が挙げられる。ポリエチレンテレフタレート (PET) が、世界的に大量生産されており、本発明のプレポリマーとして特に好ましい。

本発明のプレポリマーとして使用する直鎖状飽和ポリエステルは、1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール (1:1) 混合溶媒に溶解して 25°C で測定した固有粘度 (IV 値) が 0.50 dl/g 以上 (これは、熔融粘度の指数の MFR 換算値が約 210g/10 分以下に相当する。以下に同じ。) であることが好ましく、0.60dl/g 以上 (MFR が約 130 g/10 分以下) であることがより好ましい。固有粘度が 0.50 dl/g 未満であると、本発明によっても高分子量化と高熔融粘度化が困難であり、得られるポリエステル樹脂が必ずしも優れた発泡成形性を与えることができないおそれがある。固有粘度の上限は、特に制限されないが、通常 0.90dl/g 以下 (MFR が約 25 g/10 分以上)、好ましくは 0.80dl/g 以下 (MFR が約 45 g/10 分以上) である。

現実には、大量に収集・回収される PET 系ポリエステル・ボトルのフレークまたはペレットをプレポリマーとして使用することが多い。通常は、PET ボトルが有している固有粘度が比較的に高いので、回収品の固有粘度 (IV 値) も高く、

一般には約 0.60～0.80dl/g (MFR が約 130～45 g/10 分)、特に約 0.65～0.75 dl/g (MFR が約 100～55 g/10 分) である。

回収されるポリエステル成形品を利用する場合、その成形品の形態は、繊維、フィルム、ボトルあるいは他の成形物のいずれであってもよく、またポリエステル中には、他のポリマー、例えばポリオレフィン、ポリアクリル酸エステルなどを少割合含有していても特に差し支えない。また充填剤、顔料、染料などの添加剤を少量含有したものでよい。特に、ペットボトルは、回収され再循環使用のための社会的環境が整備されつつあり、その上ボトルのポリエステルは再利用に適した組成であるので、本発明の原料の直鎖状飽和ポリエステルとして好適である。

本発明の (b) 成分の結合剤は、分子内に 2 個ないし 3 個あるいは 3 個以上のエポキシ基を含有する化合物である。

通常、分子内に平均 2 個のエポキシ基を有する化合物の例としては、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサメチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、また脂環式系の水素化ビスフェノール A・ジグリシジルエーテル、水素化イソフタル酸ジグリシジルエステル、3,4-エポキシ・シクロヘキシル・メチル-3,4-エポキシ・シクロヘキサン・カルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ・シクロヘキシル)アジベートまたヘテロ環式系のジグリシジル・ヒダントイン、ジグリシジル・オキシアルキル・ヒダントイン、また芳香族系のビスフェノール A・ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A・ジグリシジルエーテルの初期縮合物、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル・アニリン等を挙げることができる。

分子内に平均 3 個のエポキシ基を有する化合物の例としては、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、またヘテロ環式系のトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジル・ヒダン

トイン、また芳香族系のトリグリシジル・バラ-またはメタ-アミノフェノール等を挙げることができる。

分子内に平均 4 個のエポキシ基を有する化合物の例としては、テトラグリシジル・ベンジルエタン、ソルビトール・テトラグリシジルエーテル、テトラグリシジル・ジアミノフェニールメタン、テトラグリシジル・ビスアミノメチルシクロヘキサン等を挙げることができる。

分子内に平均 2 個以上から数個の中間的個数のエポキシ基を有する化合物の例としては、フェノール・ノボラック・エポキシ樹脂およびクレゾールール・ノボラック・エポキシ樹脂等を挙げることができる。例えば、ダウ・エポキシ樹脂は、分子内のエポキシ基が、約 2.2、3.6、3.8 および 5.5 個のものが上市されている。

本発明の (b) 成分のエポキシ基含有化合物の配合量は、(a) 成分の直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部に対して 0.1~10 重量部である。特に、0.3~5 重量部であることが好ましい。0.1 重量部未満では鎖延長の効果が不充分で、分子量と熔融粘度が上がらず、発泡成形ができない。一方、10 重量部を越えると可塑化効果で成形品の基本物性や機械的特性や弾性率が低下したり、或いはゲルが生成したりする。一般的には、(b) 成分のエポキシ樹脂の種類によってその配合量は、ことなる。例えば、低分子量でエポキシ当量 100~200 g/eq のエポキシ樹脂を使用して固有粘度が 0.90dl/g と高い直鎖状飽和ポリエステルと反応させる場合には、0.1 重量部の配合量で充分である。他方、高分子量でエポキシ当量約 2000 g/eq のエポキシ樹脂を使用して固有粘度が 0.50dl/g と低い直鎖状飽和ポリエステルと反応させる場合には、10 重量部程度の配合量が必要である。

本発明の特徴は、特に結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0~100 重量%に、2 個以上または 3 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100~0 重量%の混合物を使用することによって、直鎖状飽和ポリエステルの分子量を増大させると共に長鎖分岐を導入して、発泡成形に不可欠な熔融粘度とスウェル（膨潤度）を持つ PET 系ポリエステルの製造と発泡成形を実現することである。

本発明によれば、分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物によっても、スウェル（膨潤度）が固有粘度 1.0 dl/g の高分子量物で約 50%出現する。この理

由は、直鎖状飽和ポリエステル末端カルボン酸基とエポキシ環が反応してエステル結合ができる時に水酸基が副生するが、それに他のエポキシ環が反応して少量の長鎖分岐が形成されたものと推定される。

なお、市販の PET 樹脂は、図 1 に示される様に固有粘度 0.6~1.2dl/g の範囲においてスウェル（膨潤度）が -20 ~ +10 % に過ぎない。その理由は、市販の PET 樹脂は、線状構造体であり、かつ絶対分子量も数平均で 2 万程度と小さいため、分子鎖の「からみあい」が少なく、溶融粘度やスウェル（膨潤度）が小さいと考えられる。

本発明によれば、2 個以上または 3 個以上のエポキシ基を含有する化合物の種類選択および使用量を増やすことにより、長鎖分岐度、分子量、溶融粘度およびスウェル（膨潤度）等を発泡成形に必要な程度に制御することができる。本発明のポリエステルは、長鎖分岐を導入したために分子鎖の「からみあい」が充分起こるので、固有粘度が小さい 0.6 ~ 0.8 dl/g の範囲においてもスウェル（膨潤度）あるいは溶融粘度を自由に大きく出来る。

発泡成形を容易に行うことができる PET 系ポリエステルは、長鎖分岐度が 1 以上、分子量としての固有粘度が 0.6 ~ 1.0dl/g、MFR が 1~50 g/10 分、好ましくは 3~15 g/10 分、スウェル（膨潤度）が約 10~200%、好ましくは約 40~150% である。発泡成形性の評価指数としては、スウェル（膨潤度）と MFR が特に重要である。一般に、スウェル（膨潤度）が 10~70% の PET 系ポリエステルは、低い中倍率の発泡成形に、またスウェル（膨潤度）が 70~200% のものは高倍率の発泡成形に適する。

本発明における (c) 成分としての結合反応触媒は、(i) アルカリ金属のカルボン酸塩、炭酸塩および重炭酸塩、(ii) アルカリ土類金属のカルボン酸塩、(iii) アルミニウム、亜鉛またはマンガンのカルボン酸塩、(iv) マンガンの炭酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種類以上を含有する触媒である。

前記触媒は、金属のカルボン酸塩のタイプとそれ以外のタイプに分けられる。カルボン酸の金属塩を形成する金属としては、リチウム、ナトリウムおよびカリウムのようなアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムのようなアルカリ土類金属；アルミニウム、亜鉛およびマンガンが例示

される。

これら金属と塩を形成するカルボン酸は、モノカルボン酸、ジカルボン酸およびその他の多価カルボン酸のいずれでもよく、さらにアイオノマーなどのポリマー状カルボン酸であってもよく、その炭素数も特に制限されない。しかしカルボン酸の炭素数は1以上であればよく、得られた高重合度ポリエステルの発泡成形の核形成剤として気泡径に影響を与える。すなわち中級および高級のカルボン酸、特に中級および高級脂肪酸の金属塩を触媒として使用した場合、細かな気泡を持つ高重合度ポリエステルの発泡成形が得られる。

本発明における好ましい結合反応触媒は、カルボン酸のナトリウム塩およびカルシウム塩であり、これらは特に安全性が極めて高い。他の好ましい結合反応触媒は、カルボン酸のマンガン塩であり、ポリエステル樹脂の末端カルボキシル基とエポキシ環の反応触媒としての作用速い。このマンガン塩としては、有機カルボン酸の塩が好ましく、具体的には炭素数1~20個の、特に1~10個の脂肪族カルボン酸、炭素数3~12個の脂環族カルボン酸あるいは炭素数7~20個の芳香族カルボン酸のマンガン塩が好適である。塩を形成するカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、アジピン酸、ステアリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、フタル酸などが挙げられる。更に好ましい例としては、酢酸第一マンガン、酢酸第一マンガン無水物、酢酸第一マンガン四水塩、酢酸第二マンガン等を挙げることができる。特に、酢酸第一マンガン四水塩が好ましい。

この結合反応触媒としてのカルボン酸のナトリウム塩、カルシウム塩およびマンガン塩を含めて、その配合量は、(a)成分の直鎖状飽和ポリエステル100重量部に対して0.01~5重量部である。特に、0.05~1重量部であることが好ましい。0.01重量部未満では触媒効果が小さく、反応が未達となって分子量が充分増大しないことがある。5重量部を超えると局部反応によるゲル生成や溶融粘度の急上昇による押出成形機内のトラブルなどが生じる。

(c)成分の結合反応触媒に必要な応じて添加できる助触媒、結晶化核剤、結晶化促進剤として、例えば塩化リチウム、ヨウ化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属等のハロゲン化物や炭酸塩、重炭酸塩、トリブチ

ルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のアリールまたはアルキル置換ホスフィン、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の飽和脂肪酸やクロトン酸、オレイン酸、エライジン酸等の不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩を挙げることができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、前記 (a) 成分のポリエステル、(b) 成分のエポキシ基含有化合物および (c) 成分のマンガン塩以外に、発泡成形用核形成剤として、または充填材として、タルク、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カオリン、アルミナ、水酸化アルミ等、補強材としてガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ウイスキー等、顔料としてカーボンブラック、酸化アンチモン、二硫化モリブデン、酸化チタン等、また着色剤、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調節剤、帯電防止剤、導電剤、流動性付与剤、離型材、他の架橋剤、他の樹脂類等を任意に配合してもよい。

例えば、酸化防止剤としては、p-t-ブチルヒドロキシトルエン、p-t-ブチルヒドロキシアニソール等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤等、熱安滋剤としては、トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト等、紫外線吸収剤としては、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-tert-キシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等、帯電防止剤としては、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルフォネート等、難燃剤として、ヘキサブROMシクロデカン、トリス-(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブROMフェニルアリルエーテル等があげられる。

次に、本発明のポリエステル樹脂を高温反応法で製造する方法について説明する。(a) 成分の直鎖状飽和ポリエステルは、通常の新品樹脂、回収した PET ボトルのフレーク、粒状物、粉末、チップ、溶融物等の任意の形状のものが使用し

得る。乾燥は、一般的には、主成分のポリエステル・プレポリマーを除湿空気、熱風または加熱窒素で 110～160℃の温度で数時間ないし十数時間乾燥する方が好ましい結果を与える。各成分をヘンシエルミキサー等の混合機で混和させてから、例えば押出ペレタイザーまたは直接に成形加工機に供給する。加熱溶融する温度は、ポリエステルの融点以上で 350℃以下であることが反応制御の観点から望ましい。特に、320℃以下が好ましく、350℃を越えるとポリエステルの変色や熱分解が生じるおそれがある。各成分は同時に混合する方法以外に、(a)成分と(b)成分を予め混合し、その後、任意の工程で(c)成分を添加することも可能である。また、(a)成分と(c)成分を先に混合し、その後、任意の工程で(b)成分を添加することも可能である。

加熱溶融する反応装置としては、単軸押出機、二軸押出機、それらの組合せの二段式押出機、ニーダー・ルーダー等を使用することができる。本発明のポリエステル樹脂を製造する高温反応法は、押出機中で短時間でおこなうので、押出反応機の L/D は、一般的に 10～30 よりは 30～50 の大きい方が好ましい。

本発明によれば、押出反応機の性能にもよるが、一般に短い時間、例えば、30秒～60分、好ましくは1分～30分、特に好ましくは2分～15分の時間で、直鎖状飽和ポリエステル・プレポリマーの分子量が上昇し、末端カルボキシル基量が減少する。これは、結合触媒がポリエステルのカルボキシル基とエポキシ環の反応に対して促進作用を有し、多官能エポキシ成分により末端カルボキシル基を有するポリエステルの分子が連結されるために分子鎖が延長したり、分岐したりして高分子量となり、同時に末端カルボキシル基量が減少するためと推定される。ポリエステルのみに結合触媒のみを添加して加熱溶融した場合は、分子量の上昇と末端カルボキシル基の減少は認められない。ポリエステルのみに多官能エポキシ成分のみを添加して加熱溶融した場合は、反応速度が遅いために短時間に分子量を上昇させることは困難である。本発明の(a)成分、(b)成分および(c)成分の三成分が同時に共存した場合にのみ顕著に分子量と溶融粘度とスウェルの上昇が認められる。

(揮発性発泡剤による発泡)

本発明に用いる揮発性発泡剤は、プロパン、ブタン、ペンタン、イソブタン、

ネオペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ブタジエン等の脂肪族炭化水素類、さらには、メチルクロライド、メチレンクロライド、ジクロロフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタンおよびHCF<sub>2</sub>C-22、HCF<sub>2</sub>C-123、HCF<sub>2</sub>C141b、HCF<sub>2</sub>C142b、HFC134a、HFC-152a等の代替フロン等、ハロゲン化炭化水素類、あるいは、炭酸ガスや窒素、アルゴン、圧縮空気、等の不活性ガスである。

これらの揮発性発泡剤の中で、不活性ガス（具体的には炭酸ガス、窒素ガス、アルゴン、圧縮空気等）は、炭化水素ガスやハロゲン化炭化水素に比べ地球温暖化係数が小さく、オゾン層破壊の問題もない。今後の地球環境保護意識の高まり、特に地球温暖化係数、オゾン層保護の観点から考えると不活性ガスは環境に対して優しい発泡剤であり好適である。更に不活性ガスの中では、一般に樹脂に対する溶解度係数が一番高い炭酸ガスがより好ましく、成形物の発泡倍率等によっては窒素ガスでもよい。

このような揮発性発泡剤を用いて発泡体を製造するには、本発明のポリエステルを主成分とする組成物を押出機で熔融、混練しながら揮発性発泡剤を注入したり、該組成物に揮発性発泡剤を含浸させたものを押出機から大気中に押し出すことによって、発泡倍率が1.2～100倍である発泡体を製造することができる。

発泡倍率が1.2倍未満では、発泡体としての特徴が生じないし、発泡倍率が100倍を超えると、気泡が連続化し、表面の凹凸が大きくなり実用的な発泡成形体となり得ない。混練温度は、揮発性発泡剤を含むポリエステル組成物の見かけ融点以上の温度であることが必要であり、約200℃～350℃、さらに好ましくは、210℃～300℃である。混練温度が200℃未満では粘度が高すぎ混練が困難であり、300℃を越えるとポリエステル樹脂が劣化してしまい不都合が起る。

不活性ガスを発泡剤として用いた場合は、炭化水素系及びハロゲン化炭化水素系発泡剤に比べ、樹脂中への発泡剤の溶解度、気泡成長中の気泡からのガスの散逸が大きいため、高倍率化が難しい。そのため、高発泡倍率を狙うためには、発泡剤と混練されたポリエステル樹脂を加圧し樹脂中に炭酸ガスを十分に溶解させるとともに冷却する事が有効な手段となる。



加圧、冷却させる具体的な手法としては、例えば混練押出機から供給される樹脂をスタティックミキサーを配置した直長管に樹脂をフィードし、直長管の長さおよびスタティックミキサーのエLEMENT数を調整することにより、樹脂の滞留時間および冷却能力を調整する方法、冷却能力を持つ押出機をもう一台設け充分滞留時間を取る方法などがあげられるが、混練押出機の直後にギャポンプを設けこれにより昇圧した後に、前述冷却ゾーンへ該ポリエステル樹脂をフィードする方法がより好ましい。本発明における主に不活性ガスを用いた発泡装置構成の概略図の例を図3に示す。

樹脂中に炭酸ガスを十分に溶解させるためには、冷却ゾーン入り口での樹脂圧力を5 MPa以上とすることが好ましい。発泡倍率15倍以上の高発泡体を得るためには、樹脂圧力を10 MPa以上、さらには20 MPaとすることが好ましい。樹脂圧力が5 MPa未満では、発泡剤である炭酸ガスが十分に樹脂中に溶解しないため、気泡が粗大な低倍率の発泡体しか得られない。一方、押出機を含む樹脂加工機の設計耐圧は通常50 MPaであり、これを超えると危険を伴う。安全面を考慮すると、45 MPa以下であることが好ましい。しかし、成形機械設計を変更した場合には、当然ながら、50 MPaを越えてもかまわない。

冷却ゾーンでの樹脂の温度プロファイルは、混練ゾーン出口での樹脂温度から後段の押出ダイ出口の樹脂温度まで、なだらかにほぼ一定の割合で変化するように設定することが好ましい。さらに、押出ダイの入口までに目的の樹脂温度に冷却し、ダイ内では樹脂温度を一定に保つように設定することがより好ましい。

更に、不活性ガスを十分に溶解させたポリエステル樹脂を押出ダイへフィードし、樹脂をダイ出口から大気中へ解放することにより気泡を成長させて発泡体を成形するが、できるだけダイ出口近傍まで前述の圧力を維持することがより好ましい。

(加熱分解型発泡剤による発泡) 本発明において使用される高温加熱分解型発泡剤は、有機系及び無機系の各種加熱分解型発泡剤である。有機系発泡剤としては、例えばp-トルエンスルホニルセミカルバジッド(文献値の分解温度 220~235℃)、ニトログアニジン(235~240℃)、オキサリルヒドラジド(230~250℃)、5-フェニルテトラゾール(約210~250℃)、ヒドラジカルボニル

アミド (240~260℃)、トリヒドラジノトリアジン (260~270℃)、ジイソプロピルアゾジカルボキシレート (約 260~300℃) 等である。無機系発泡剤としては、例えばバリウムアゾジカルボキシレート (240~250℃)、ストロンチウムアゾジカルボキシレート、ストロンチウムカリウムアゾジカルボキシレート、水酸化アルミニウム (230~260℃)、水酸化マグネシウム (300~400℃)、等である。これらの高温加熱分解型発泡剤は、PET 系ポリエステルよりも融点の低い樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS 樹脂、脂肪族ポリエステル (PCL、PBSU、PLA) 等をベースレジンとして、含有率 10~20% のマスターバッチの形で使用できる。

この化学発泡体の発泡倍率は、通常 1.02~20 倍である。発泡倍率が 1.02~20 倍の、このような高分子量、高溶解張力、高スウェルの PET 系ポリエステルからなる発泡体は、ポリエステル・ブレポリマー 100 重量部に対して加熱分解型発泡剤の純品またはマスターバッチで 0.5~10 重量部 (発泡剤の含有量換算として) を混合しつつ、または混合した後、発泡剤の分解温度以上に加熱することによって製造することができる。発泡倍率が 1.02 倍未満では、発泡体としての特徴が生じず、発泡倍率が 20 倍を超えると、気泡が連続化し表面の凹凸が大きくなり、実用的な発泡体となり得ない。

化学発泡剤を分散させるための混練方法は、公知のいかなる方法でも実施できるが、好ましくはニーダー、ロールまたは押出機を用いる方がよい。

発泡体の燃焼発熱量 (JIS M8814 の熱量計法により測定) は、6,000kcal/kg 程度であり、ポリエチレンやポリプロピレンの燃焼発熱量 (10000~11000 Kcal/Kg) の約半分である為、この廃棄物を燃焼処理する場合の燃焼装置材質の腐食と損傷が少ない。

### 実 施 例

次に本発明の理解を助けるために、以下の実施例と比較例を示す。なお、物性測定に使用した分析機器および測定条件を下記に示す。

1. 固有粘度 (IV 値) は、1,1,2,2-テトラクロロエタンとフェノールの等重量の混合溶媒を使用し、キャノンフェンスケ粘度計で 25℃にて測定した。

2. メルトフローレート (MFR) は、JIS K6760 に従い、温度 280℃、荷重 2.16kg の条件で測定した。

3. スウェル (膨潤度) は MFR 用のメルトインデクサーを用い、温度 280℃、荷重 2.16kg の条件で垂れ流し、サンプルが 2.0cm 垂れたところでカットし、下端から 5.0mm のところの直径を測定し、下記の計算式により算出した。なお、実際には、上記直径は数回測定され、その平均値が採用された。また、下記式の数値「2.095」は、MFR 用メルトインデクサーのノズル径である。

$$\text{スウェル (\%)} = [(\text{直径の平均値} - 2.095) / 2.095] \times 100$$

4. 分子量の測定は GPC 法によった。

- ・ 昭和電工社製 SYSTEM-21
- ・ カラム (サンプル、リファレンス側とも) Shodex KF-606M (2 本)
- ・ 溶剤 ヘキサフロロイソプロピルアルコール
- ・ カラム温度 40 °C
- ・ 注入量 20  $\mu$ l ・ 流量 0.6 ml/分
- ・ ポリマー濃度 0.15 重量%
- ・ 検出器 Shodex RI-74
- ・ 分子量換算スタンダード PMMA (Shodex M-75)

5. 熔融粘度の測定は粘弾性測定装置によった。

- ・ スエーデン REOLOGICA 社 Dyn Alyser DAR-100
- ・ 試験片 2 cm 角  $\times$  厚み 2 mm
- ・ 280 °C (窒素雰囲気)
- ・ ホットプレート間の捻じり振動

#### (実施例 1)

[中分岐度ポリエステル樹脂 (A) の 2 官能と 3 官能エポキシ結合剤による製造と化学発泡剤による発泡成形]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 0.775dl/g、MFR65g/10 分) を 120℃ で約 12 時間熱風乾燥した 100 重量部に、結合剤として 2 官能エポキシ化合物であるエチレングリコール・ジグリシ

ジルエーテル（共栄社油脂化学工業（株）のエボライト 40E、エボキシ当量 135 g/eq、淡黄色液体）0.6 重量部に、3 官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル（共栄社油脂化学工業（株）のエボライト 100MF、エボキシ当量 150g/eq、淡黄色液体）0.2 重量部を併用し、かつ結合反応触媒として酢酸第一マンガン四水塩の微粉 0.1 重量部を窒素雰囲気下ヘンシエルミキサーで 2 分間混合した。

このフレーク混合物（A1）を L/D=34 の口径 30mm 二軸、二段式真空引きの押出機と L/D=28 の口径 50mm 単軸の押出機からなるタンデム押出機で 270℃ の設定温度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転カッターでベレット化した。120℃で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた中分岐度型ポリエステル樹脂（A）は、固有粘度 0.834dl/g、MFR 12g/10 分、スウェル（膨潤度）54%であった。

本発明のポリエステル（A）100 重量部、PET 用発泡剤マスターバッチ（永和化成工業（株）のポリスレン EE-201、ポリエチレン・ベース、分解温度 270℃、黄色ベレット）4.4 重量部、タルク 0.5 重量部を混合し、上記のタンデム押出機で 280℃の設定温度で混練したのち、巾 100mm の T ダイでダイ設定温度 270℃で押出し、チルロールを経由して発泡体シートを作成した。これにより、発泡倍率 1.7 倍、気泡径 0.4mm~0.6mm の発泡体を得た。

#### （実施例 2）

実施例 1 で得られたポリエステル（A）を 100 重量部、オキサリルヒドラジド（分解温度 230~270℃）8 重量部、タルク 0.5 重量部を実施例 1 のタンデム押出機で 290℃の設定温度で混練したのち、巾 100mm の T ダイでダイ設定温度 280℃で押し出すことにより発泡体を作成した。これにより、発泡倍率 12 倍、気泡径 0.4mm~0.6mm の発泡体を得た。

#### （実施例 3）

実施例 1 の操作条件において、途中でポリエステル（A）のベレットを取り出すことなく、初めからクリアフレーク 100 重量部、エチレングリコール・ジグリ

シジルエーテル（エボライト 40E）0.6 重量部に、トリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル（エボライト 100MF）0.2 重量部を併用し、酢酸第一マンガン四水塩の微粉 0.1 重量部に対して、PET 用発泡剤マスターバッチ（ポリスレン EE-201）2.0 重量部、タルク 0.3 重量部を窒素雰囲気下にヘンシェルミキサーで 2 分間混合して、フレーク混合物（A2）を調合した。このフレーク混合物（A2）を実施例 1 の操作条件と同様に行って発泡体シートを作成した。これにより、PET フレーク混合物からペレットを経由しないで直接に発泡倍率 1.2 倍、気泡径 0.4mm~0.6mm の発泡体を得ることが出来た。

（比較例 1）

よのペットボトルリサイクル（株）のクリアフレーク（PET ボトルの回収品）は、固有粘度 0.775dl/g、MFR65g/10 分、スウェル（膨潤度）-18%、重量平均分子量  $M_w$  33,200、数平均分子量  $M_n$ 12,800、分子量分布  $M_w/M_n=2.6$  であった。このプレポリマーを、120℃で約 12 時間熱風乾燥した 100 重量部に、結合剤と結合反応触媒を入れないで PET 用発泡剤マスターバッチ（ポリスレン EE-201）4.4 重量部、タルク 0.5 重量部を加えて窒素雰囲気下にヘンシェルミキサーで 2 分間混合した。実施例 1 と同一条件の発泡操作を行ったが、樹脂が水の様にダイス孔から流れ落ちて発泡成形が出来なかった。流出物は、固有粘度 0.68dl/g、MFR 90g/10 分であった。

（比較例 2~5）〔市販品ペット〕

ポリエチレンテレフタレート（PET）の市販品ペレットの分子量の異なる 4 種類について、基本的性質を測定し表 1 に示した。また、これら市販品 PET は、分子量および分子量分布は、夫々  $M_w$  27,800、 $M_n$  11,500 および  $M_w/M_n=2.42$ 、熔融粘度 700 ポイズ（比較例 2）、 $M_w$  35,900、 $M_n$ 14,000 および  $M_w/M_n=2.57$

（比較例 3）、 $M_w$  42,500、 $M_n$ 16,900 および  $M_w/M_n=2.52$ 、熔融粘度 2050 ポイズ（比較例 4）および  $M_w$  50,500、 $M_n$  18,200 および  $M_w/M_n=2.77$ 、熔融粘度 2230 ポイズ（比較例 5）であり、汎用プラスチックに比較すると重合度が小さく、分子量分布が狭い。発泡成形に必要な不可欠なスウェル（膨潤度）が 5% 以

下かマイナスであった。これらは、線状構造体の特徴を明確に示しており、従ってスウェル値が非常に大きい本発明の樹脂とは明らかに異なる。

これらの市販PETについて、比較例1と同様にして実施例1と同一条件の発泡操作を行ったが、発泡成形が出来なかった。

#### (実施例4)

[高分岐度ポリエステル樹脂(B)の3官能エポキシ結合剤による製造と揮発性発泡剤による発泡成形]

よのペットボトルリサイクル(株)のクリアフレーク(PETボトルの回収品、固有粘度0.769dl/g、MFR 70g/10分、スウェル - 22%)を120℃で約12時間熱風乾燥した100重量部に、結合剤として3官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル(共栄社油脂化学工業(株)のエボライト100MF、エポキシ当量150g/eq、淡黄色液体)1.1重量部を、また結合反応触媒としてステアリン酸カルシウム0.15重量部を窒素雰囲気下ヘンシェルミキサーで2分間混合した。

このフレーク混合物(B1)をL/D=32の口径45mm二軸、二段式真空引きの押出機で270℃の設定温度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転カッターでペレット化した。120℃で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた高分岐度型ポリエステル樹脂(B)は、固有粘度0.790dl/g、MFR 5.2g/10分、スウェル(膨潤度)112%であった。

この高分岐度型ポリエステル樹脂(B)100重量部、約2 $\mu$ m径のタルク0.5重量を上記のタンデム押出機で、260℃の設定温度の第1段押出機で混練し、270℃の設定温度の第2段押出機のシリンダー途中から混合樹脂100重量部あたり代替フロンHCFC22を16重量部の割合で圧入し、口径60mm、0.4mmの間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度210℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約20倍、気泡径0.5mm~0.7mm、厚み1.5mm、巾400mmの発泡シートを得た。

## (実施例 5)

実施例 4 の高分岐度型ポリエステル樹脂 (B) 100 重量部、約 2 $\mu$ m 径のタルク 0.5 重量を上記のタンデム押出機で、260℃の設定温度の第 1 段押出機で混練し、270℃の設定温度の第 2 段押出機のシリンダー途中から混合樹脂 100 重量部あたり代替フロン HCFC22 を 7 重量部の割合で圧入し、口径 60mm、0.4mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 210℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 8 倍、気泡径 0.2mm~0.4mm、厚み 1 mm、巾 400 mm の発泡シートを得た。

## (実施例 6)

[高高分岐度ポリエステル樹脂 (C) の 2 官能と 3 官能以上のエポキシ結合剤による製造と揮発性発泡剤による高倍率の発泡成形]

よのべットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 0.769dl/g、MFR 70g/10 分、スウェル - 22%) を 120℃で約 12 時間熱風乾燥した 100 重量部に、結合剤として 2 官能のエチレングリコール・ジグリシジルエーテル (共栄社油脂化学工業 (株) のエポライト 40E、エポキシ当量 135g/eq、淡黄色液体) 0.5 重量部に、3.8 官能のノボラック・エポキシ樹脂 (ダウ・ケミカル社のダウ・エポキシノボラック樹脂 D.E.N.439、エポキシ当量 191~210g/eq) 0.8 重量部を、また結合反応触媒として酢酸第一マンガン四水塩の微粉 0.1 重量部を窒素雰囲気下にヘンシエルミキサーで 2 分間混合した。

このフレーク混合物 (C1) を実施例 1 のタンデム押出機で 270℃の設定温度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転カッターでベレット化した。120℃で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた高分岐度型ポリエステル樹脂 (C) は、固有粘度 0.882dl/g、MFR 1.8g/10 分、スウェル (膨潤度) 160%であった。

この高高分岐度型ポリエステル樹脂 (C) 100 重量部、約 2  $\mu$ m 径のタルク 0.5 重量を上記のタンデム押出機で、260℃の設定温度の第 1 段押出機で混練し、270℃の設定温度の第 2 段押出機のシリンダー途中から混合樹脂 100 重量部あたり代替フロン HCFC22 を 25 重量部の割合で圧入し、口径 60mm、0.4mm の間隙

を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 210℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 40 倍、気泡径 0.6 mm~0.9 mm、厚み 1.5 mm、巾 400 mm の発泡シートを得た。

(実施例 7)

[高高分岐度ポリエステル樹脂 (D) の 3 官能エポキシ結合剤による製造と炭酸ガス発泡剤による発泡成形]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 0.775 dl/g、MFR 5.7 g/10 分、スウェル -24%) を 120℃で約 12 時間熱風乾燥した水分 120 ppm 100 重量部に、結合剤として 3 官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル (共栄社油脂化学工業 (株) のエボライト 100MF、エポキシ当量 150g/eq、淡黄色液体) 0.70 重量部を、また結合反応触媒としてステアリン酸リチウム 0.10 重量部と酢酸第一マンガン四水塩 0.05 重量部を窒素雰囲気下ヘンシェルミキサーで 2 分間混合した。

このフレーク混合物 (D1) を L/D=43 の口径 43 mm 二軸、-640 mmHg 以下で三段式真空引きの押出機で 280℃の設定温度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転カッターでペレット化した。120℃で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた高高分岐度型ポリエステル樹脂 (D) は、固有粘度 0.89 dl/g、280℃の MFR 2.0 g/10 分、スウェル (膨潤度) 85%、熔融粘度 42 万ボイズであった。

この高高分岐度型ポリエステル樹脂 (D) 100 重量部、約 2 μm 径のタルク 1.0 重量部を 270℃の設定温度の L/D=34、口径 40 mm の単軸押出機で混練し、この 1 段目のシリンダー途中から、混合樹脂 100 重量部あたり不活性ガス発泡剤としての炭酸ガスを 2 重量部の割合で圧入し、ギヤポンプにて昇圧後、250℃~240℃にゾーン毎に温度設定されたスタティックミキサー (口径 20 mm、12 エレメント) を通過させることにより樹脂冷却を行い、口径 85 mm、0.2 mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 240℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 4.5 倍、気泡径 0.3 mm~0.5 mm、厚み 1.0 mm、巾 700 mm の発泡シートを得た。



## (実施例 8)

実施例 7 の高高分岐度型ポリエステル樹脂 (D) 100 重量部、約 2 $\mu$ m 径のタルク 1.0 重量を、上記の 270℃ の設定温度の第 1 段押出機で混練し、この 1 段目のシリンダー途中から、混合樹脂 100 重量部あたり炭酸ガスを 5 重量部の割合で圧入し、ギャポンプにて昇圧後、250℃～225℃にゾーン毎に温度設定された第 2 段押出機にて十分に樹脂を冷却すると同時に樹脂圧力を 15 MPa に保ち、口径 85mm、0.2mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 225℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 12 倍、気泡径 0.15mm～0.35mm、厚み 1mm、巾 700mm の発泡シートを得た。

## (実施例 9)

[高高分岐度ポリエステル樹脂 (E) の 2 官能と 3 官能以上のエポキシ結合剤による製造と炭酸ガス発泡剤による高倍率の発泡成形]

ウイズベットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 0.735 dl/g、MFR 5.2 g/10 分、スウェル -19%) を 120℃で約 12 時間熱風乾燥した 100 重量部に、結合剤として 2 官能のエチレングリコール・ジグリシジルエーテル (共栄社油脂化学工業 (株) のエポライト 40E、エポキシ当量 135g/eq、淡黄色液体) 0.24 重量部に、3 官能のトリメチロールプロバントリグリシジルエーテル (同社エポライト 100MF、エポキシ量 150g/eq) 0.36 重量部を、また結合反応触媒としてステアリン酸カルシウム 0.10 重量部、およびステアリン酸リチウム 0.05 重量部を窒素雰囲気下にヘンシェルミキサーで 2 分間混合した。

このフレーク混合物 (E1) を実施例 1 のタンデム押出機で 280℃ の設定温度、-640 mmHg 以下の真空度で混練しながら反応させ、ストランドを水冷して回転カッターでペレット化した。120℃で数時間熱風乾燥し、防湿袋に収納した。得られた高高分岐度型ポリエステル樹脂 (E) は、固有粘度 0.84 dl/g、MFR 4.4 g/10 分、スウェル (膨潤度) 77%、熔融粘度 16 万ボイズであった。

この高高分岐度型ポリエステル樹脂 (E) 100 重量部、約 2 $\mu$ m 径のタルク 1.0

重量を上記実施例 8 に示したタンデム押出機で、270℃の設定温度の第 1 段押出機で混練し、この 1 段目のシリンダー途中から、混合樹脂 100 重量部あたり炭酸ガスを 7 重量部の割合で圧入し、ギャボンブにて昇圧し 250℃～220℃にゾーン毎に温度設定された第 2 段押出機にて十分に樹脂を冷却すると同時に樹脂圧力を 25 MPa に保ち、口径 85 mm、0.15 mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 220℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 2.1 倍、気泡径 0.15mm～0.35mm、厚み 1. mm、巾 700 mm の発泡シートを得た。

(実施例 10)

[高高分岐度ポリエステル樹脂 (D) の 3 官能エポキシ結合剤による製造と代替フロン発泡剤による発泡成形]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 0.775 dl/g、MFR 5.7 g/10 分、スウェル 24%) を 120℃で約 12 時間熱風乾燥した 100 重量部に、結合剤として 3 官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル (共栄社油脂化学工業 (株) のエボライト 100 MF、エポキシ当量 150g/eq、淡黄色液体) 0.70 重量部を、また結合反応触媒としてステアリン酸カルシウム 0.10 重量部と酢酸第一マンガン四水塩 0.05 重量部、気泡核剤として約 2 μm 径のタルク 1.0 重量部を窒素雰囲気下ヘンシェルミキサーで 2 分間混合した。

このフレーク混合物 (D1) を L/D=4.3 の口径 43 mm 二軸、三段式真空引きの押出機で 280℃の設定温度で混練しながら反応させたのち、270℃の設定温度の φ50mm、L/D=3.4 の単軸押出機に直接供給し、この 1 段目のシリンダー途中から、混合樹脂 100 重量部あたり代替フロンガス R-134a を 16 重量%の割合で圧入し、ギャボンブにて昇圧後、250℃～225℃にゾーン毎に温度設定されたスタティックミキサー (口径 20 mm、12 エレメント) を通過させることにより樹脂冷却を行い、口径 85 mm、0.2 mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 225℃で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 1.8 倍、気泡径 0.15mm～0.35mm、厚み 1 mm、巾 700

mm の発泡シートを得た。

(実施例 11)

[高高分岐度ポリエステル樹脂 (D) の 3 官能エポキシ結合剤による製造と炭酸ガス発泡剤による発泡成形]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 0.775 dl/g、MFR 5.7 g/10 分、スウェル - 24%) を 120°C で約 12 時間熱風乾燥した 100 重量部に、結合剤として 3 官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル (共栄社油脂化学工業 (株) のエボライト 100 MF、エポキシ当量 150g/eq、淡黄色液体) 0.70 重量部を、また結合反応触媒としてステアリン酸カルシウム 0.10 重量部と酢酸第一マンガン四水塩 0.05 重量部、気泡核剤として約 2  $\mu$ m 径のタルク 1.0 重量部を窒素雰囲気下ヘンシェルミキサーで 2 分間混合した。

このフレーク混合物 (D1) を L/D=4.3 の口径 4.3 mm 二軸、三段式真空引きの押出機で 280°C の設定温度で混練しながら反応させたのち、270°C の設定温度の  $\phi$ 50mm、L/D=3.4 の単軸押出機に直接供給し、この 1 段目のシリンダー途中から、混合樹脂 100 重量部あたり炭酸ガスを 5 重量部の割合で圧入し、ギヤポンプにて昇圧後、250°C ~ 225°C にゾーン毎に温度設定されたスタティックミキサー (口径 20 mm、12 エレメント) を通過させることにより樹脂冷却を行い、口径 85 mm、0.2 mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 225°C で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 1.2 倍、気泡径 0.15mm ~ 0.35mm、厚み 1 mm、巾 700 mm の発泡シートを得た。

(実施例 12)

[高高分岐度ポリエステル樹脂 (D) の 3 官能エポキシ結合剤による製造と炭酸ガス発泡剤による発泡成形]

よのペットボトルリサイクル (株) のクリアフレーク (PET ボトルの回収品、固有粘度 0.755 dl/g、MFR 5.7 g/10 分、スウェル - 24%) を 120°C で約 12 時間熱風乾燥した 100 重量部に、結合剤として 3 官能のトリメチロールプロ

パン・トリグリシジルエーテル（共栄社油脂化学工業（株）のエボライト 100MF、エポキシ当量 150g/eq、淡黄色液体）0.70 重量部を、また結合反応触媒としてステアリン酸カルシウム 0.15 重量部、気泡核剤として約 2  $\mu\text{m}$  径のタルク 1.0 重量部を窒素雰囲気下ヘンシェルミキサーで 2 分間混合した。

このフレーク混合物（D1）を  $L/D=4.3$  の口径 4.3 mm 二軸、二段式真空引きの押出機で 270℃ の設定温度で混練しながら反応させる事により、発泡成形用ポリエステル樹脂を製造した。その後、270℃ の設定温度の  $\phi 50\text{mm}$ 、 $L/D=3.4$  の単軸押出機に直接供給し、この 1 段目のシリンダー途中から、混合樹脂 100 重量部あたり炭酸ガスを 7 重量部の割合で圧入し、ギャボンにて昇圧後、250℃～215℃ にゾーン毎に温度設定された  $\phi 65\text{mm}$ 、 $L/D=2.8$  の単軸押出機を通過させることにより樹脂冷却を行い、口径 8.5 mm、0.15 mm の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 225℃ で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 2.1 倍、気泡径 0.15 mm～0.35 mm、厚み 1 mm、巾 700 mm の発泡シートを得た。

### （実施例 13）

〔高高分岐度ポリエステル樹脂（E）の 2 官能と 3 官能エポキシ結合剤による連続製造と炭酸ガス発泡剤による発泡成形〕

本実施例で用いた成形装置の概要を図 4 に示すとともに、以下に説明する。

ウイズベットボトルリサイクル（株）のクリアフレーク（PET ボトルの回収品、固有粘度 0.735 dl/g、MFR 5.2 g/10 分、スウェル ー 19 %）を未乾燥のままホッパーから供給して、 $L/D=4.3$  の口径 4.3 mm 同方向二軸の第 1 押出機（サイドフィード：1 箇所、その前後に、真空ベント 2 箇所付き）で 280℃ の設定温度で熔融し、一方、PET 樹脂フレーク 100 重量部に対して結合剤として 2 官能のエチレングリコールジグリシジルエーテル（共栄社油脂化学工業（株）のエボライト 40E）0.24 重量部に、3 官能のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル（共栄社油脂化学工業（株）のエボライト 100MF）0.36 重量部、また結合反応触媒としてステアリン酸カルシウム 0.10 重量部、および酢酸ナトリウム 0.10 重量部、気泡核剤として約 2  $\mu\text{m}$  径のタルク 1.0 重

量をこの第1押出機のサイドフィード穴から添加し、混練しながら2箇所のベントにより $-600\text{ mmHg}$ 以下に真空引きを行い反応を進行させた。その後、 $270^\circ\text{C}$ の設定温度の口径 $40\text{ mm}$ 、 $L/D=44$ の同方向2軸の第2押出機に直接供給し、このシリンダー途中から混合樹脂 $100$ 重量部あたり炭酸ガスを $7$ 重量部の割合で圧入し、 $30\text{ cc/rev}$ のギャポンプにて、 $9\text{ MPa}$ から $30\text{ MPa}$ まで昇圧後、 $250^\circ\text{C}\sim 215^\circ\text{C}$ にゾーン毎に温度設定された $\phi 65\text{ mm}$ 、 $L/D=28$ の単軸の第1押出機を通過させることにより樹脂冷却を行い、さらに $30\text{ cc/rev}$ のギャポンプにて吐出を安定させた後、口径 $85\text{ mm}$ 、 $0.15\text{ mm}$ の間隙を持つサーキュラーダイから、ダイ温度 $220^\circ\text{C}$ で大気中に押し出して、発泡体を製造した。これにより、発泡倍率約 $21$ 倍、気泡径 $0.15\text{ mm}\sim 0.35\text{ mm}$ 、厚み $1\text{ mm}$ 、巾 $700\text{ mm}$ の発泡シートを得た。

上記の実施例および比較例の結果をまとめて、以下の表1に示す。

表 1

例	樹脂名	構造種類	固有粘度 (dl/g)	MFR (g/10分)	スウェル (%)	発泡成形性
実施例 1-3	A	中分岐度	0.834	12	+54	良
実施例 4-5	B	高分岐度	0.790	5.2	+112	優
実施例 6	C	高高分岐度	0.882	1.8	+160	秀
実施例 7, 8, 10-12	D	高分岐度	0.89	2.0	+85	優
実施例 9, 13	E	高分岐度	0.84	4.4	+77	優
比較例 1	回収 PET	線状フレク	0.775	65	-23	不可
比較例 2	市販 PET1	線状	0.72	57	-10	不可
比較例 3	市販 PET2	線状	0.83	23	-10	不可
比較例 4	市販 PET3	線状	0.98	14	+3.0	不可
比較例 5	市販 PET4	線状	1.19	8.3	+3.2	不可

MFR :  $280^\circ\text{C}$ 、荷重  $2.16\text{ Kg}$

#### 産業上の利用可能性

本発明の PET 系ポリエステルは、高い溶融張力とスウェル（膨潤度）を持つので揮発性発泡剤と加熱分解型発泡剤にて容易に発泡体を成形することが可能である。その発泡体は、耐熱性、引張り強さなどの機械的強度に優れており、緩衝材、断熱材、包装材、食品容器、仕切り板などとして土木建築、電子電機、自動車車

両、日用品、梱包等の分野に有用である。また、大量に発生する回収 PET ボトルをブレポリマーとして大量かつ有効に利用できるのも、社会的に有益である。更に、使用後に焼却処理したとしてもポリエチレンやポリプロピレンと比較して燃焼発熱量が半分と低く、焼却炉を損傷することが少ない。

## 請 求 の 範 囲

1. (a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0~100 重量%および 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100~0 重量%の混合物 0.1~10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01~5 重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、熔融粘度を増加させて JIS 法 280℃のメルトフローレート (MFR) を 50 g/10 分以下にし、且つスウェルを増大させて 5~200%としたポリエステル樹脂ペレットを製造して後に、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法。
2. (a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0~100 重量%および 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100~0 重量%の混合物 0.1~10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01~5 重量部から構成される混合物を、押出機中で該ポリエステルの融点以上の温度で加熱反応して、分子量、熔融粘度およびスウェルを増大させると同時に発泡剤を注入して加熱発泡させる発泡成形体の製造方法。
3. 発泡剤が揮発性発泡剤である請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。
4. 揮発性発泡剤が不活性ガスである請求項 3 項に記載の発泡成形体の製造方法。
5. 不活性ガスが炭酸ガスまたは窒素ガスである請求項 4 項に記載の発泡成形体の製造方法。
6. 発泡剤が加熱分解型発泡剤である請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

7. 発泡倍率が1.2～100倍である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の発泡成形体の製造方法。

8. 直鎖状飽和ポリエステルが、固有粘度0.50～0.90 dl/gのポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルであることを特徴とする、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の発泡成形体の製造方法。

9. 直鎖状飽和ポリエステルが、回収されたポリエチレンテレフタレート系の芳香族ポリエステル成形品再循環物であることを特徴とする、請求項1ないし8のいずれか1項に記載の発泡成形体の製造方法。

10. 結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル初期縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の発泡成形体の製造方法。

11. 結合剤として分子内に2個以上のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、ヘテロ環式のトリグリシジルイソシアヌレートおよび芳香族系のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の発泡成形体の製造方法。

12. 固有粘度0.50～0.90 dl/gの直鎖状飽和ポリエステル・プレポリマーを、水酸基を副生したエステル結合を介して連鎖し、かつ長鎖分岐を有するポリ



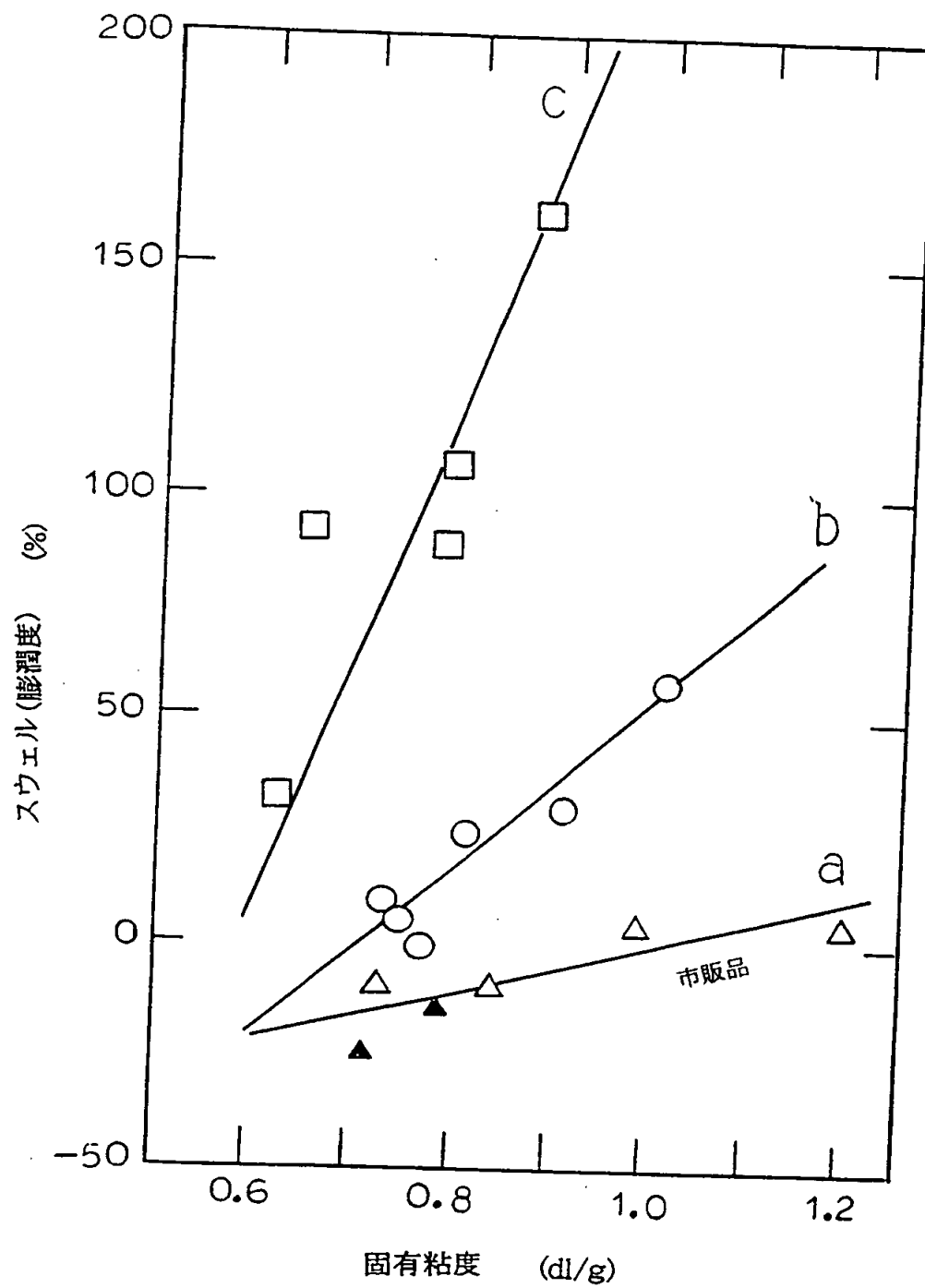
エチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルを用いた事の特徴とする、請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

13. 未乾燥の a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部をその融点以上の温度で溶融させるとともに  $-600 \text{ mmHg}$  以下に脱気し、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0~100 重量%および 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物 100~0 重量%の混合物 0.1~10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01~5 重量部から構成される混合物と、該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、溶融粘度を増加させて JIS 法  $280^\circ\text{C}$  のメルトフローレート (MFR) を  $50 \text{ g}/10 \text{ 分}$  以下にし、且つスウェルを増大させて 5~200%としたポリエステル樹脂に発泡剤を注入し、その後、発泡剤と混合された該ポリエステル樹脂を加圧昇圧するとともに冷却して発泡剤を溶解させ、前記押出ダイを通し該ポリエステルの大気中に解放して発泡させることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれかに記載のポリエステル樹脂発泡成形体の製造方法。

14. ポリエステル樹脂鎖内に、分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する結合剤を用いて、エステル結合を介して、MFR が  $50 \text{ g}/10 \text{ 分}$  以下まで高分子量化され、かつ、MFR 測定時のスウェル値が 5~200%であり、さらに加えて、発泡倍率が 1.2~100 倍であることを特徴とする請求項 13 のポリエステル発泡成形体。

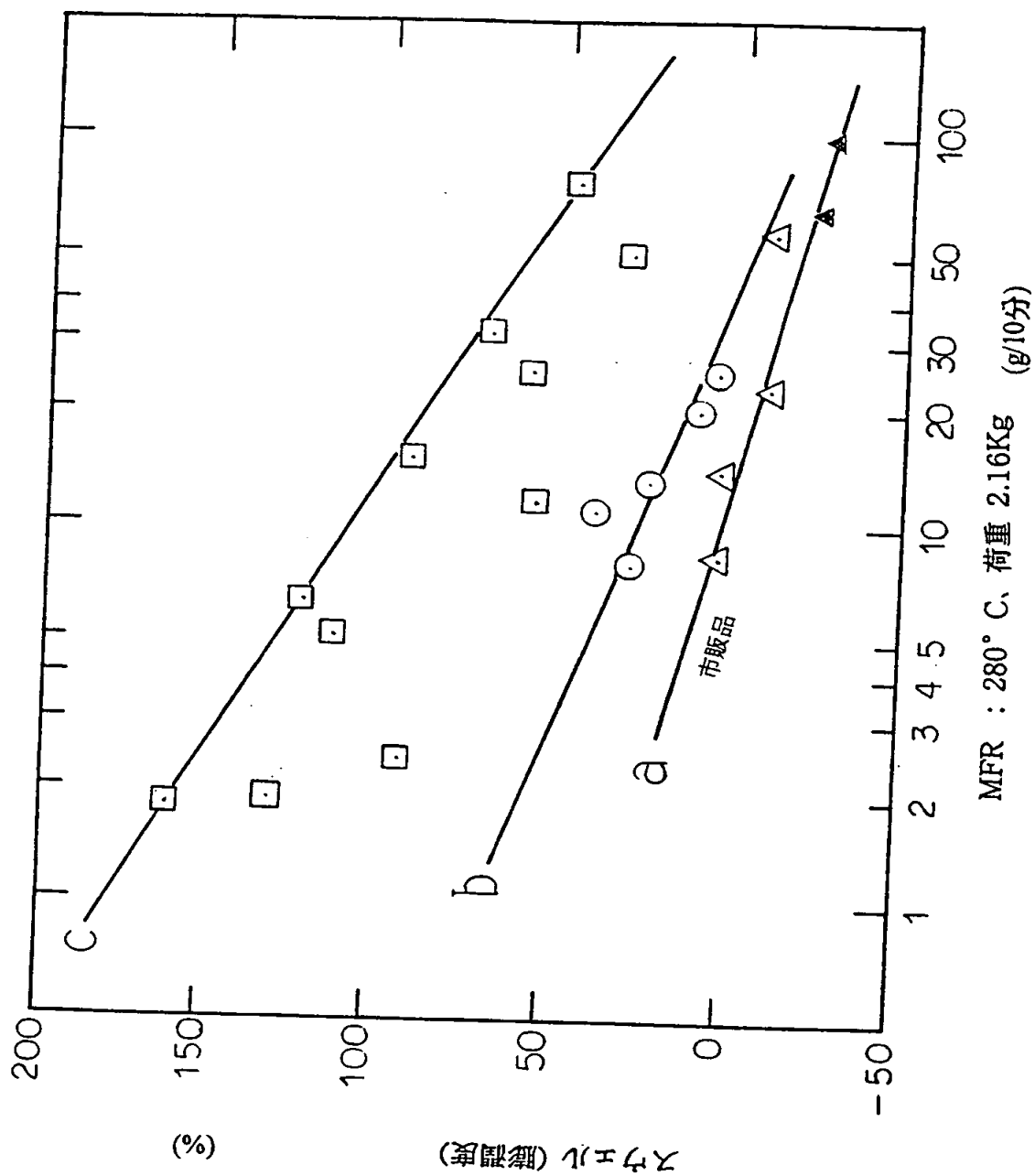
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【図 1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【図 2】



**THIS PAGE BLANK (USFIC,**

図3 発泡設備構成例

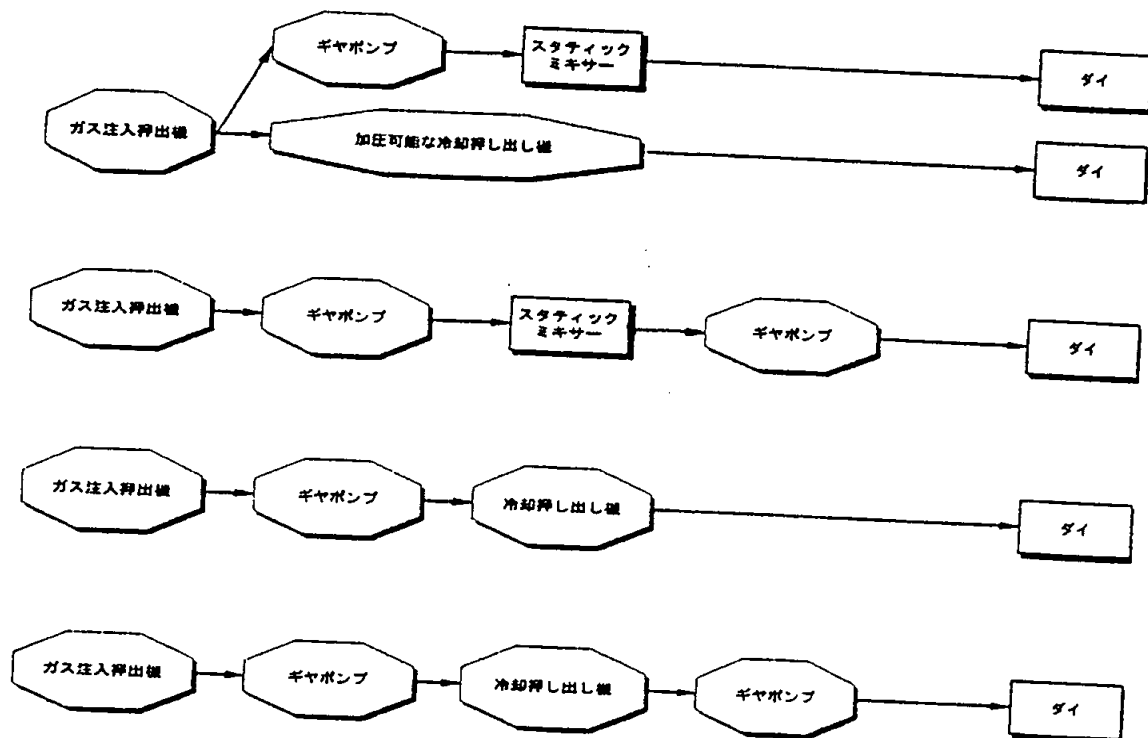
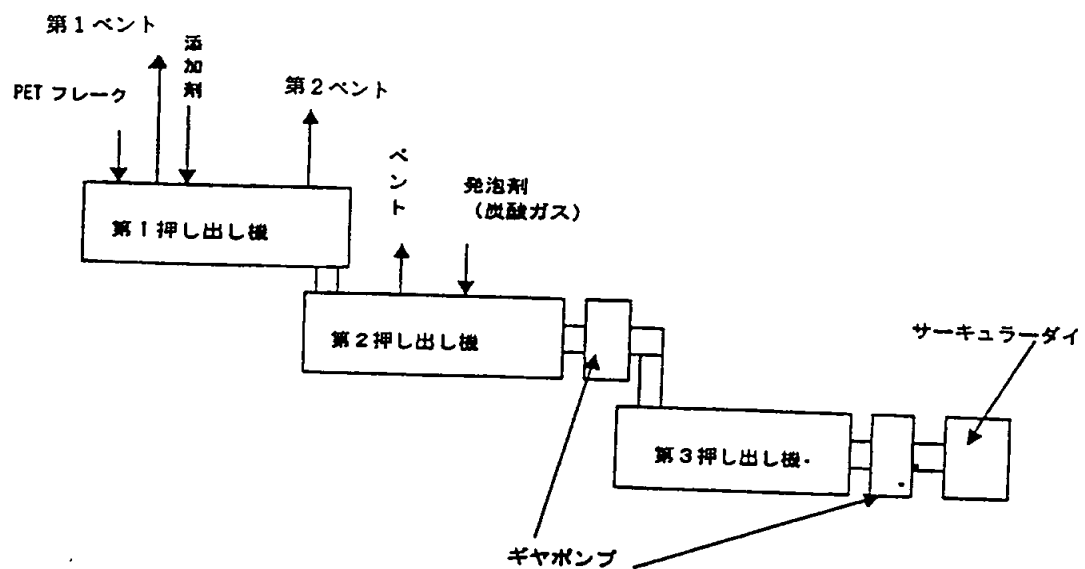


図4 実施例13の設備構成図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C08J9/04, C08G63/91, C08L67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08J9/00-9/42, C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 53-24364, A (Teijin Limited), 07 March, 1978 (07.03.78), Claims; page 2, lower left column, lines 9-15; page 3, upper right column, lines 2-13; page 3, lower left column, line 15 to page 4, upper left column, line 4 (Family: none)	1-14
Y	WO, 94-24188, A1 (CIBA-GEIGY AG), 27 October, 1994 (27.10.94), Claims & JP, 8-508776, A	9
A	US, 4284596, A (Teijin Limited), 18 August, 1981 (18.08.81), Claims; column 6, lines 35-39; column 7, lines 48-57; column 7, line 63 to column 8, line 65 & JP, 56-45928, A Claims; page 2, lower left column, lines 9-15; page 3, upper right column, lines 2-13; page 3, lower left column, line 15 to page 4, upper left column, line 4	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 1999 (14.12.99)

Date of mailing of the international search report  
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05416

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>6</sup> C08J9/04, C08G63/91, C08L67/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>6</sup> C08J9/00-9/42, C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 53・24364, A (帝人株式会社) 7. 3月. 1978 (07. 03. 78), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第9~15 行, 第3頁右上欄第2~13行, 第3頁左下欄第15行~第4頁左 上欄第4行 (ファミリーなし)	1-14
Y	WO, 94・24188, A1 (CIBA-GEIGY AG) 27. 10月. 1 994 (27. 10. 94), クレーム & J P, 8-50877 6, A, 特許請求の範囲	9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

印

4 J

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 4 2 8 4 5 9 6, A (Teijin Limited) 18. 8月. 1981 (18. 08. 81), クレーム, 第6欄第35~39行, 第7欄第48~57行, 第7欄第63行~第8欄第65行 & J P, 5 6 4 5 9 2 8, A, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第9~15行, 第3頁右上欄第2~13行, 第3頁左下欄第15行~第4頁左上欄第4行	1-14

PCT

REC'D 19 JAN 2001

WIPO

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 FPI-06329	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/05416	国際出願日 (日.月.年) 01.10.99	優先日 (日.月.年) 02.10.98
国際特許分類(IPC) Int Cl <sup>7</sup> C08J9/04, C08G63/91, C08L67/00		
出願人(氏名又は名称) 株式会社 大日本樹脂研究所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 6 ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☐ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 12.04.00	国際予備審査報告を作成した日 28.12.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小野寺 務 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9738

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-2, 5-8, 10-28 ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 3-4, 9 ページ、 14.09.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 4-5, 7-10, 12 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 1-3, 6, 11, 13-14 項、 14.09.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-3 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-14 有  
請求の範囲 無

進歩性(I S)

請求の範囲 1-14 有  
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(I A)

請求の範囲 1-14 有  
請求の範囲 無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-14に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず、新規性を有する。特に、「2を越える数のエポキシ基を含有する化合物を必須成分とする結合剤」は、最も関連のある先行技術文献であると認められる文献1にも開示されていない。

請求の範囲1-14に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。文献1には「2を越える数のエポキシ基を含有する化合物を必須成分とする結合剤」が記載されておらず、一方、本願発明はそれにより「スウェル及び溶融張力の増大」という有利な効果を発揮する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

高いポリスチレンやポリエチレンである。PET系ポリエステルはボトル用程度に高分子量化（IV値が約1.0、数平均分子量が約17,000、重量平均分子量が、約44,000）しても溶融粘性が不十分であり、即ち溶融時にさらさらしており発泡体成形に不適切な樹脂である。従って、世界的にも、高発泡体成形の実績はない。

#### 発明の開示

本発明は、比較的分子量が低く脆いPET系ポリエステルを原料として高分子量化すると共に発泡成形ができる様に溶融粘性を増大させて、成形加工性の改良されたポリエステル樹脂の製造方法およびその発泡成形体の製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、飽和ポリエステルに結合剤として特定のエポキシ化合物および結合反応触媒を配合し、熱溶融することによって、特定の分子構造を持ち発泡成形に適した高度の溶融粘度とスウェル等の特徴的物性を持つPET系ポリエステル樹脂の製造方法およびその発泡成形体の製造方法を工業的に有利に達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、（a）直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、（b）結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0～75 重量%および 2 を越える数のエポキシ基を含有する化合物 100～25 重量%の混合物 0.1～10 重量部、

（c）結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、溶融粘度を増加させて JIS 法 280℃のメルトフローレート（MFR）を 50g/10 分以下にし、且つスウェルを増大させて 5～200%としたポリエステル樹脂ペレットを製造して後に、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供するものである。

また本発明は、（a）直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、（b）結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0～75 重量%および 2 を越える数のエポキシ基を含有する化合物 100～25 重量%の混合物 0.1～10 重量部、（c）結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物を、

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

押出機中で該ポリエステル融点以上の温度で加熱反応して分子量、熔融粘度およびスウェルを増大させると同時に発泡剤を注入して加熱発泡させる発泡成形体の製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、発泡剤が揮発性発泡剤である発泡体の製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、揮発性発泡剤が不活性ガスである発泡体の製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、不活性ガスが炭酸ガスまたは窒素ガスである発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、発泡剤が加熱分解型発泡剤である発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、発泡倍率が1.2～100倍である発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、直鎖状飽和ポリエステルが、固有粘度0.50～0.90dl/gのポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルであることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、直鎖状飽和ポリエステルが、回収されたポリエチレンテレフタレート系の芳香族ポリエステル成形品再循環物であることを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は、結合剤として分子内に2個のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、脂環式系の水素化ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系のビスフェノールA・ジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ジグリシジルエーテル初期縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする発泡体の製造方法を提供するものである。

さらにまた本発明は結合剤として分子内に2を越える数のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、ヘテロ環式のトリグリシジリソシアヌレートおよび芳香族系のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

トイン、また芳香族系のトリグリシジル・パラ - またはメタ - アミノフェノール等を挙げることができる。

分子内に平均 4 個のエポキシ基を有する化合物の例としては、テトラグリシジル・ベンジルエタン、ソルビトール・テトラグリシジルエーテル、テトラグリシジル・ジアミノフェニールメタン、テトラグリシジル・ビスアミノメチルシクロヘキサン等を挙げることができる。

分子内に平均 2 個以上から数個の中間的個数のエポキシ基を有する化合物の例としては、フェノール・ノボラック・エポキシ樹脂およびクレゾール・ノボラック・エポキシ樹脂等を挙げることができる。例えば、ダウ・エポキシ樹脂は、分子内のエポキシ基が、約 2.2、3.6、3.8 および 5.5 個のものが上市されている。

本発明の (b) 成分のエポキシ基含有化合物の配合量は、(a) 成分の直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部に対して 0.1~10 重量部である。特に、0.3~5 重量部であることが好ましい。0.1 重量部未満では鎖延長の効果が不充分で、分子量と熔融粘度が上がらず、発泡成形ができない。一方、10 重量部を越えると可塑化効果で成形品の基本物性や機械的特性や弾性率が低下したり、或いはゲルが生成したりする。一般的には、(b) 成分のエポキシ樹脂の種類によってその配合量は、ことなる。例えば、低分子量でエポキシ当量 100~200 g/eq のエポキシ樹脂を使用して固有粘度が 0.90dl/g と高い直鎖状飽和ポリエステルと反応させる場合には、0.1 重量部の配合量で充分である。他方、高分子量でエポキシ当量約 2000 g/eq のエポキシ樹脂を使用して固有粘度が 0.50dl/g と低い直鎖状飽和ポリエステルと反応させる場合には、10 重量部程度の配合量が必要である。

本発明の特徴は、特に結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0~75 重量%に、2 を越える数または 3 個以上のエポキシ基を含有する化合物 10 0~25 重量%の混合物を使用することによって、直鎖状飽和ポリエステルの分子量を増大させると共に長鎖分岐を導入して、発泡成形に不可欠な熔融粘度とスウェル（膨潤度）を持つ PET 系ポリエステルの製造と発泡成形を実現することである。

本発明によれば、分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物によっても、スウェル（膨潤度）が固有粘度 1.0 dl/g の高分子量物で約 50%出現する。この理

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## 請 求 の 範 囲

1. (補正後) (a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0～75 重量%および 2 を越える数のエポキシ基を含有する化合物 100～25 重量%の混合物 0.1～10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物を、予め該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、熔融粘度を増加させて JIS 法 280℃のメルトフローレート (MFR) を 50 g/10 分以下にし、且つスウェルを増大させて 5～200%としたポリエステル樹脂ペレットを製造した後、該ポリエステル樹脂を発泡剤を用いて加熱発泡させる発泡成形体の製造方法。

2. (補正後) (a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0～75 重量%および 2 を越える数のエポキシ基を含有する化合物 100～25 重量%の混合物 0.1～10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物を、押出機中で該ポリエステルの融点以上の温度で加熱反応して、分子量、熔融粘度およびスウェルを増大させると同時に発泡剤を注入して加熱発泡させる発泡成形体の製造方法。

3. (補正後) 発泡剤が揮発性発泡剤である請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

4. 揮発性発泡剤が不活性ガスである請求項 3 項に記載の発泡成形体の製造方法。

5. 不活性ガスが炭酸ガスまたは窒素ガスである請求項 4 項に記載の発泡成形体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6. (補正後) 発泡剤が加熱分解型発泡剤である請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

7. 発泡倍率が 1.2 ~ 100 倍である請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

8. 直鎖状飽和ポリエステルが、固有粘度 0.50~0.90 dl/g のポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルであることを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

9. 直鎖状飽和ポリエステルが、回収されたポリエチレンテレフタレート系の芳香族ポリエステル成形品再循環物であることを特徴とする、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

10. 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のポリエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、脂環式系の水素化ビスフェノール A・ジグリシジルエーテルおよび芳香族系のビスフェノール A・ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A・ジグリシジルエーテル初期縮合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有することを特徴とする、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

11. (補正後) 結合剤として分子内に 2 を越える数 のエポキシ基を含有する化合物が、脂肪族系のトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル、グリセリン・トリグリシジルエーテル、ヘテロ環式のトリグリシジルイソシアヌレートおよび芳香族系のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有することを特徴とする、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の発泡成形体の製造方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

12. 固有粘度 0.50～0.90 dl/g の直鎖状飽和ポリエステル・プレポリマーを、水酸基を副生したエステル結合を介して連鎖し、かつ長鎖分岐を有するポリエチレンテレフタレート系芳香族ポリエステルを用いた事の特徴とする、請求項1ないし11のいずれか1項に記載の発泡成形体の製造方法。

13. (補正後) 未乾燥の a) 直鎖状飽和ポリエステル 100 重量部をその融点以上の温度で熔融させるとともに -600 mmHg 以下に脱気し、(b) 結合剤として分子内に 2 個のエポキシ基を含有する化合物 0～100 重量%および 2 を越える数のエポキシ基を含有する化合物 100～0 重量%の混合物 0.1～10 重量部、(c) 結合反応触媒としてカルボン酸の金属塩 0.01～5 重量部から構成される混合物と、該ポリエステルの融点以上の温度で加熱することによって、熔融粘度を増加させて JIS 法 280℃ のメルトフローレート (MFR) を 50 g/10 分以下にし、且つスウェルを増大させて 5～200% としたポリエステル樹脂に発泡剤を注入し、その後、発泡剤と混合された該ポリエステル樹脂を加圧昇圧するとともに冷却して発泡剤を溶解させ、前記押出ダイを通し該ポリエステルの大気中に解放して発泡させることを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載のポリエステル樹脂発泡成形体の製造方法。

14. (補正後) ポリエステル樹脂鎖内に、分子内に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する結合剤を用いて、エステル結合を介して、MFR が 50 g/10 分以下まで高分子量化され、かつ、MFR 測定時のスウェル値が 5～200% であり、さらに加えて、発泡倍率が 1.2～100 倍であることを特徴とする請求項13に記載の製造方法で得られたポリエステル発泡成形体。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FPI-06329	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05416	International filing date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)	Priority date (day/month/year) 02 October 1998 (02.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 9/04, C08G 63/91, C08L 67/00		
Applicant DJK TECHNO SCIENCE LABORATORIES INC.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 6 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
JUL 11 2001  
TC 1700

Date of submission of the demand 12 April 2000 (12.04.00)	Date of completion of this report 28 December 2000 (28.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05416

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages 1-2,5-8,10-28, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 3-4,9, filed with the letter of 14 September 2000 (14.09.2000)
- ☒ the claims:  
 pages 4-5,7-10,12, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages 1-3,6,11,13-14, filed with the letter of 14 September 2000 (14.09.2000)
- ☒ the drawings:  
 pages 1-3, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05416

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

The subject matter of claims 1-14 is not disclosed in any of the documents cited in the ISR and is thus considered to be novel. In particular, a 'binder having as an essential component a compound containing more than 2 epoxy groups' is not disclosed in document 1, which is considered to be the prior art document most closely related to the present invention.

The subject matter of claims 1-14 is considered to involve an inventive step when compared with document 1 cited in the ISR. A 'binder having as an essential component a compound containing more than 2 epoxy groups' is not disclosed in document 1, and moreover it is considered that by virtue of this feature the invention of the present invention exhibits the advantageous effect whereby 'the swell and the melt tension are increased'.

**THIS PAGE BLANK (CONT.)**

(Specification pp.4, 1.18~)

Typically, the plastic for use in forming a foamed article is polystyrene or polyethylene having a high molecular weight and high melt viscosity. The PET-based polyesters have insufficient melt viscosity, i.e., flow easily upon melting, even though the molecular weight thereof is increased (IV of about 1.0, number average molecular weight of about 17,000, weight average molecular weight of about 44,000) for a bottle application, and therefore are not suitable resins for forming a foamed articles with highly foamed. Consequently there are no foamed articles made of PET-based polyesters in the world.

#### Disclosure of Invention

An object of the present invention is to provide a method for producing a polyester resin having improved processability by increasing the molecular weight and melt viscosity of a PET-based polyester that has a relatively low molecular weight and is brittle so that the PET-based polyester can be foam molded, and a method for producing a foamed article using the same.

Through intense studies for solving the aforementioned problems, the present inventors have discovered an industrially advantageous method for producing a PET-based polyester resin having a specific molecular structure and having characteristic properties such as a high melt viscosity and swell suitable for foam molding by reactive processing a saturated polyester with a specific epoxy compound as a coupling agent and a coupling

08/09/80  
10/10/80

10/10/80

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7

reaction catalyst and by thermal melting the mixture, and a method for producing a foamed article using the same, and thus have completed the present invention.

The present invention provides a method for producing a foamed article by first making modified polyester resin pellets having increased swell of 5 to 200% and JIS melt flow rate (MFR) of not more than 50 g/10 minutes measured at 280°C by preliminary heating a mixture comprising (a) 100 parts by weight of linear saturated polyester, (b) 0.1 to 10 parts by weight of a mixture as a coupling agent of 0 to 75% by weight of a compound having two epoxy groups in the molecule, and 100 to 25% by weight of a compound having more than two epoxy groups, and (c) 0.01 to 5 parts by weight of a metal salt of a carboxylic acid as a coupling reaction catalyst to a temperature greater than the melting point of said polyester and secondly heat foaming said modified polyester resin using a foaming agent.

The present invention also provides a method for producing a foamed article comprising the steps of: heat reacting a mixture comprising (a) 100 parts by weight of linear saturated polyester, (b) 0.1 to 10 parts by weight of a mixture as a coupling agent of 0 to 75% by weight of a compound having two epoxy groups in the molecule, and 100 to 25% by weight of a compound having more than two epoxy groups, and (c) 0.01 to 5 parts by weight of a metal salt of a carboxylic acid as a coupling reaction catalyst, to a temperature greater than the melting point of the polyester in an extruder to increase a molecular weight, melt viscosity, and swell; and simultaneously

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



heating and foaming the mixture by injecting a foaming agent.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the foaming agent is a volatile foaming agent.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the volatile foaming agent is an inert gas.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the inert gas is carbon dioxide gas or nitrogen gas.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the foaming agent is a heat decomposable foaming agent.

The present invention provides a method for producing a foamed article having an expansion ratio of 1.2 to 100.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the linear saturated polyester is a polyethylene terephthalate-based aromatic polyester having an intrinsic viscosity of 0.50 to 0.90 dl/g.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the linear saturated polyester is a recycled product of a recovered polyethylene terephthalate-based aromatic polyester molded product.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the compound having two epoxy groups in the molecule as the coupling agent contains at least one or more selected from the group consisting of aliphatic polyethylene

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

glycol diglycidyl ether, alicyclic hydrogenated bisphenol A diglycidyl ether, aromatic bisphenol A diglycidyl ether, and bisphenol A diglycidyl ether initial condensate.

The present invention provides a method for producing a foamed article wherein the compound having more than two epoxy groups in the molecule as the coupling agent contains at least one or more selected from the group consisting of aliphatic trimethylolpropane triglycidyl ether, glycerin triglycidyl ether, heterocyclic triglycidyl isocyanulate, aromatic phenol novolac epoxy resin, cresol novolac epoxy resin, and bisresorcinol tetraglycidyl ether.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(Specification pp.14, 1.22~)

Examples of the compound having an average of three epoxy groups in the molecule include aliphatic trimethylolpropane triglycidyl ether; heterocyclic triglycidyl isocyanurate, triglycidyl cyanurate, triglycidyl hydantoin; and aromatic triglycidyl para- or meta-aminophenol.

Examples of the compound having an average of four epoxy groups in the molecule include tetraglycidyl benzyl ethane, sorbitol tetraglycidyl ether, tetraglycidyl diaminophenyl methane, and tetraglycidyl bisaminomethyl cyclohexane.

Examples of the compound having an average of two to several, i.e., intermediate numbers of, epoxy groups include phenol novolac epoxy resin, and cresol novolac epoxy resin. For example, commercially available Dow epoxy resins have about 2.2, 3.6, 3.8, and 5.5 epoxy groups in the molecule.

The blending amount of the (b) compound having epoxy groups is 0.1 to 10 parts by weight, preferably 0.3 to 5 parts by weight based on 100 parts by weight of the (a) linear saturated polyester. If the amount of the (b) compound having epoxy groups is less than 0.1 parts by weight, the chain extends insufficiently, molecular weight and melt viscosity do not increase, and foam molding cannot be conducted. On the other hand, if the amount of the (b) compound having epoxy groups exceeds 10 parts by weight, the molded products may have decreased fundamental properties, mechanical properties, and elastic modulus, or gel may be produced because of plasticization. The blending amount generally depends on

THIS PAGE BLANK (USPTO)

types of the epoxy resin. For example, in the case that a low molecular weight epoxy resin having an epoxy equivalent of 100 to 200 g/eq is reacted with the linear saturated polyester having an intrinsic viscosity of as high as 0.90 dl/g, 0.1 parts by weight of the epoxy resin is enough. In the case that a high molecular weight epoxy resin having an epoxy equivalent of about 2000 g/eq is reacted with the linear saturated polyester having an intrinsic viscosity of as low as 0.50 dl/g, about 10 parts by weight of the epoxy resin is required.

A feature of the present invention is that a mixture of 0 to 75% by weight of the compound having two epoxy groups in the molecule and 100 to 25% by weight of the compound having more than two epoxy groups are used as the coupling agent to increase a molecular weight of the linear saturated polyester, and to introduce a long branched chain thereinto, whereby PET-based polyester having melt viscosity and swell (degree of swelling) essential for foam molding is produced and foam molded.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(AMENDED CLAIMS)

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for producing a foamed article by first making modified polyester resin pellets having increased swell of 5 to 200% and JIS melt flow rate (MFR) of not more than 50 g/10 minutes measured at 280°C by preliminary heating a mixture comprising (a) 100 parts by weight of linear saturated polyester, (b) 0.1 to 10 parts by weight of a mixture as a coupling agent of 0 to 75% by weight of a compound having two epoxy groups in the molecule, and 100 to 25% by weight of a compound having more than two epoxy groups, and (c) 0.01 to 5 parts by weight of a metal salt of a carboxylic acid as a coupling reaction catalyst to a temperature greater than the melting point of said polyester, and secondly heat foaming said modified polyester resin using a foaming agent.

2. A method for producing a foamed article comprising; heating in an extruder a mixture comprising (a) 100 parts by weight of a linear saturated polyester, (b) 0.1 to 10 parts by weight of a mixture as a coupling agent of 0 to 75% by weight of a compound having two epoxy groups in the molecule and 100 to 25% by weight of a compound having more than two epoxy groups, and (c) 0.01 to 5 parts by weight of a metal salt of a carboxylic acid as a coupling reaction catalyst, to a temperature greater than the melting point of said polyester to make a modified polyester resin having increased molecular weight, melt

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

viscosity and swell; injecting a foaming agent into said modified polyester resin in said extruder; and heat foaming the modified polyester resin.

3. The method for producing a foamed article as claimed in claim 1 or 2, wherein the foaming agent is a volatile foaming agent.

4. The method for producing a foamed article as claimed in claim 3, wherein the volatile foaming agent is an inert gas.

5. The method for producing a foamed article as claimed in claim 4, wherein the inert gas is carbon dioxide gas or nitrogen gas.

6. The method for producing a foamed article as claimed in claim 1 or 2, wherein the foaming agent is a heat decomposable foaming agent.

7. The method for producing a foamed article as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein the foamed article has an expansion ratio of 1.2 to 100.

8. The method for producing a foamed article as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the linear saturated polyester is polyethylene terephthalate-based aromatic polyester having an intrinsic viscosity of 0.50 to 0.90 dl/g.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

9. The method for producing a foamed article as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the linear saturated polyester is a recycled product of a recovered polyethylene terephthalate-based aromatic polyester molded product.

10. The method for producing a foamed article as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the compound having two epoxy groups in the molecule as the coupling agent contains at least one or more selected from the group consisting of aliphatic polyethylene glycol diglycidyl ether, alicyclic hydrogenated bisphenol A diglycidyl ether, aromatic bisphenol A diglycidyl ether, and bisphenol A diglycidyl ether initial condensate.

11. The method for producing a foamed article as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the compound having more than two epoxy groups in the molecule as the coupling agent contains at least one or more selected from the group consisting of aliphatic trimethylolpropane triglycidyl ether, glycerin triglycidyl ether, heterocyclic triglycidyl isocyanulate, aromatic phenol novolac epoxy resin, cresol novolac epoxy resin, and bisresorcinol tetraglycidyl ether.

12. The method for producing a foamed article as claimed in any one of claims 1 to 11, wherein a polyethylene terephthalate-based aromatic polyester is used, which is

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

obtained by chain reacting a linear saturated polyester prepolymer having an intrinsic viscosity of 0.50 to 0.90 dl/g via an ester bond having a by-product hydroxyl group, and has a branched long chain.

13. A method for producing a foamed article comprising; heating in an extruder a mixture comprising (a) 100 parts by weight of an undried linear saturated polyester melted at a temperature above the melting point thereof, and deaerated to less than -600 mmHg, (b) 0.1 to 10 parts by weight of a mixture as a coupling agent of 0 to 100% by weight of a compound having two epoxy groups in the molecule and 100 to 0% by weight of a compound having more than two epoxy groups, and (c) 0.01 to 5 parts by weight of a metal salt of a carboxylic acid as a coupling reaction catalyst to a temperature greater than the melting point of said polyester to make a modified polyester resin having increased swell of 5 to 200% and JIS melt flow rate (MFR) of not more than 50 g/10 minutes measured at 280°C; injecting a foaming agent into said modified polyester resin in said extruder wherein the foaming agent is dissolved in the modified polyester resin under pressure and cooling; and releasing the modified polyester resin into the atmosphere through a die of said extruder.

14. A polyester foamed article as claimed in claim 13, which is obtained by increasing the molecular weight of the polyester resin to an MFR of not more than 50 g/10 minutes via

THIS PAGE BLANK (USFIC)



an ester bond using a coupling agent having at least two epoxy groups in the molecule; the polyester foamed article having a swell value of 5 to 200% upon measurement of MFR and an expansion ratio of 1.2 to 100.

**THIS PAGE BLANK (USPIO)**